

(19)

JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **63094203 A**

(43) Date of publication of application: **25.04.88**

(51) Int. Cl

G02B 6/00
// C08F 6/00
C08F 20/14

(21) Application number: **61240355**

(71) Applicant: **TORAY IND INC**

(22) Date of filing: **09.10.86**

(72) Inventor: **TANEICHI SEISHIRO**
TAZAWA HISASHI

(54) PLASTIC OPTICAL FIBER

(57) Abstract:

PURPOSE: To improve the durability of light transmissive performance for rays of wavelength in a near UV region by decreasing the light transmission loss of rays of 400nm wavelength to 2400dB/km and decreasing the content of a dimer which is a polymer constituting unit to 2200ppm with respect to the polymer.

CONSTITUTION: A core component is the polymer contg. at least 80wt% polymethy methacrylate unit and a cladding component is formed of the polymer having the refractive index smaller by 25% than the refractive index of the core component polymer. The light transmission loss of rays of 400nm wavelength is decreased to 2 4,00dB/km of such optical fiber and the content of the dimer which is the polymer constituting unit to be incorporated into the core component polymer is decreased to 2200ppm with respect to the polymer. The light transmissive performance in the near UV region near 400nm wavelength is thereby extremely improved and since the content of the dimer is low, the formation of

a colored material by photodeterioration and thermal deterioration is decreased in spite of the continuous transmission of the rays of the wavelength in the near UV region. The deterioration in the light transmissive performance is extremely minimized as well.

COPYRIGHT: (C)1988,JPO&Japio

This Page Blank (uspto)

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑪ 公開特許公報(A)

昭63-94203

⑫ Int. Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 昭和63年(1988)4月25日

G 02 B 6/00
// C 08 F 6/00
20/14

3 9 1
M F R

7370-2H
7167-4J

審査請求 未請求 発明の数 1 (全4頁)

⑭ 発明の名称 プラスチック光ファイバ

⑮ 特 願 昭61-240355

⑯ 出 願 昭61(1986)10月9日

⑰ 発 明 者 種 市 正 四 郎 滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業
場内

⑱ 発 明 者 田 澤 壽 滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業
場内

⑲ 出 願 人 東 レ 株 式 会 社 東京都中央区日本橋室町2丁目2番地

明 細 書

1. 発明の名称

プラスチック光ファイバ

2. 特許請求の範囲

(1) 芯成分がポリメタクリル酸メチル単位を少なくとも80重量%以上有する重合体であり、鞘成分が該芯成分重合体よりも2%以上屈折率の小さい重合体からなる芯鞘型複合プラスチック光ファイバにおいて、400nm 波長の光線の透光損失が400dB/km以下であり、かつ芯成分重合体に含有される重合体構成単位の二量体が、該重合体に対して200ppm以下であることを特徴とするプラスチック光ファイバ。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は近紫外域波長光線の透光性能の優れたプラスチック光ファイバに関する。更に詳しくは生植物の育成もしくは殺菌、滅菌に必要な400nm 付近波長の光線による透光性能に優れた該透過波長光線および熱による透光性能劣化の少ないプ

ラスチック光ファイバに関する。

(従来の技術)

プラスチック光ファイバは石英などの無機系光ファイバに比して可とう性に富むため、大口徑にできると共に軽量であるために加工性や施工性などに優れていることから、短距離光伝送分野における需要が急速に増大してきた。例えばコンピュータの端末配線や移動体内伝送などの情報伝送媒体として利用される他にライトスコープなどの光エネルギー伝送媒体としても使用されている。特に光エネルギー伝送媒体としての利用分野においては、例えば生物、植物の室内育成栽培や、殺菌滅菌効果を利用した生体治療など紫外領域に近い可視光伝送分野の需要が拡大して来た。

ところが従来のプラスチック光ファイバでは、400nm 付近波長の透光性能の優れたものが少なく、又初期透光性能の優れたものでも、近紫外域波長の光線を連続的に透過することによって、該光線自身もしくは光線透過時に発生する熱によって透光性能が劣化する問題があった。

例えば特開昭58-193502で提案されているような単量体中に含有されている酸素および過酸化物を徹底的に除去した後、重合体を製造する方法で得られたプラスチック光ファイバは、確かに初期の近紫外域波長の透光性能は優れているものの該光線を連続的に透過することにより経時的に透光性能が劣化し、ついには該光線の透光性がほとんど無くなるというような問題があった。

更には特開昭57-81205で提案されている遷移金属含有量を低減させた単量体を用いて完全密閉系で重合したプラスチック光ファイバでも、近紫外域波長光線による初期透光性能は優れているものの該光線の連続透過による透光性能の耐久性は十分なものではなかった。

(発明が解決しようとする問題点)

本発明者らはかかる状況に鑑み、近紫外域波長光線の透光性能が優れかつ該光線透過による透光性能の劣化の小さいプラスチック光ファイバを開発するべく鋭意研究した結果、近紫外域波長光線の透光性能はプラスチック光ファイバの芯成分を

なす重合体中の重合体構成単位二量体含有量と密接に関係することを見出し、更に該二量体を従来にないレベルまで低減させることを見出すことによって、本発明の目的を達成し得るプラスチック光ファイバを完成するに至った。

本発明の目的はかかる従来品の欠点を改善し、近紫外域波長光線の透光性能に優れ、かつ該光線透過による透光性能の耐久性の良いプラスチック光ファイバを提供することにある。

(問題点を解決するための手段)

本発明は次の構成を有する。

芯成分がポリメタクリル酸メチル単位を少なくとも80重量%以上有する重合体であり、精成分が該芯成分重合体よりも2%以上屈折率の小さい重合体からなる芯鞘型複合プラスチック光ファイバにおいて、400nm波長光線の透過損失が400dB/km以下であり、かつ芯成分重合体に含有される重合体構成単位³の二量体が該重合体に対して200ppm以下であることを特徴とするプラスチック光ファイバ。

以下本発明の構成を詳しく説明する。

本発明における芯成分重合体はメタクリル酸メチル単位を80重量%以上含有するものであれば特に限定されるものではなく、メタクリル酸メチル単位との共重合体やポリメタクリル酸メチルとの混合体であっても良い。その際共重合体としての副単量体としては、メタクリル酸メチルと共重合し得るものであれば特に限定されることがないが、透明性、機械特性、耐熱性の点からスチレン、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、メタクリル酸シクロヘキシル、メタクリル酸フェニル、メタクリル酸ボルニル、メタクリル酸アダマンチルなどのビニル化合物が好適である。またポリメタクリル酸メチルと混合する重合体としては透明性の点からポリスチレン、ポリカーボネート等の重合体が好適であるが特に限定されるものではない。

次いで本発明における精成分重合体としては芯成分重合体よりも屈折率が2%以上小さいものであれば特に限定されるものではないが、テトラフルオロエチレン単位、フッ素化ビニリデン単位等のフッ素化オレフィン化合物を含む重合体、更には

メタクリル酸トリフルオロエチル単位、メタクリル酸ペンタフルオロプロピル単位等のメタクリル酸フッ素化アルキルエステル化合物を含む重合体が好適である。

本発明における透光損失とは通常文献「光通信ハンドブック(朝倉書店1982)」に記載されているような単色光光源と光検出器との間にプラスチック光ファイバを設置し、該プラスチック光ファイバの線路位置を変更して測定するカットバック法によって求められたものを代表として例示することができる。単色光光源としては半導体レーザー、液晶ダイオードの他白色光源の回折格子による単色光でも良く、特に限定するものではない。更にカットバック法以外の測定法として後方散乱損失測定法及び散乱損失強度を利用した非破壊透光損失測定法等でも良い。

更に本発明における二量体とはプラスチック光ファイバ製造時の芯成分重合体構成単位³の二量化合物を意味し、芯成分重合体がポリメタクリル酸メチルの場合には、該重合体構成単位³の二量化

化合物として1-ヘキセン-2,5-ジカルボン酸ジメチルエステルおよび1,2-ジメチルシクロブタン-1,2-ジカルボン酸ジメチルエステルなどを例示することができる、芯成分重合体が二種類以上の重合体構成単位からなる際には該重合体構成単位からなる二量体化合物であれば、いかなる化合物でもよく、異種重合体構成単位からなる二量体化合物でも良い。又該二量体の含有量は芯成分重合体に対する重合比で規定された量を示す。

続いてプラスチック光ファイバの400nm 波長光線における透光損失と該プラスチック光ファイバの芯成分重合体に含有される重合体構成単位二量体量との連結関係について芯成分がポリメタクリル酸メチルであるプラスチック光ファイバを例示して説明する。

プラスチック光ファイバの透光損失は芯成分の透光性によってほぼ規制される。芯成分重合体であるポリメタクリル酸メチルは、紫外線劣化防止剤を含有した際には400nm 以下の透光性能は劣悪であるが、該紫外線劣化防止剤を含有しない際に

は300nm 以下での透光性はポリメタクリル酸メチル自身の吸収のため劣悪であるものの、300nm 以上の波長ではポリメタクリル酸メチルの吸収は急激に低下し、透光性能も増大してくることはよく知られている。本発明者らがポリメタクリル酸メチルを単結晶体とみなして、紫外線吸収の波長による減衰強度を試算したところ、400nm におけるポリメタクリル酸メチルの紫外線吸収の影響はたかだか十数dB/km であり、ポリメタクリル酸メチル固有のレーリ散乱損失を含んだ該プラスチック光ファイバの全透光損失も150dB/km以下であった。しかるに従来の芯成分がポリメタクリル酸メチルであるプラスチック光ファイバの400nm 波長光線における透光損失は数百dB/km 以上と比べて損失の大きいものである。

本発明者らがその要因について種々検討したところ、400nm 波長光線における透光損失はプラスチック光ファイバ成型加工時の熱酸化劣化着色物に起因することが判明した。更に該着色物は不飽和結合を含有した重合体構成単位のオリゴマ成分

であり、かつ該オリゴマ成分は重合体構成単位の二量体を出発原料としていることが判明した。つまりプラスチック光ファイバの400nm 波長光線における透光損失と芯成分重合体中に含有される重合体構成単位二量体との間には密接な関係が存在することを明らかにすることができた。

なお、プラスチック光ファイバを成型加工する際の加熱条件や雰囲気条件によって該二量体含有量と400nm 波長光線における透光損失との間の相関係数に差異があるものの、いかなる条件においても、二量体含有量の多いもの程400nm 波長光線における透光損失が大きく、更にいかなる条件にて製造した際にも該二量体含有量と400nm 波長光線の連続透過時におけるプラスチック光ファイバの透光性能の劣化度との相関が完全に一致するという現象を確認した。

これによりプラスチック光ファイバにおける400nm 波長光線の透光性能が良く、かつ該透光性能を維持するには芯成分重合体に含有される重合体構成単位二量体を軽減させる必要があると結論づ

けることができる。

なお重合体構成単位二量体の生成を抑制する要因としては、重合体構成単位の精製から重合、未反応重合体構成単位の該重合体からの分離精製、およびプラスチック光ファイバへの成型加工の各行程に至るまでの熱履歴や、重合の際の触媒種及び重合から未反応重合体構成単位の分離精製工程に至るまでの酸素濃度が重要であるが、本発明においてはその具体的製造条件に関しては特に限定されるものではない。

しかしながら、芯成分重合体に含有される重合体構成単位の二量体量としては400nm 波長光線における透光損失を400dB/km以下にするには200ppm 以下が望ましく、さらに好ましくは150ppm以下が好適である。

以下実施例をもって本発明の効果を更に詳しく述べる。

(実施例)

実施例 1

メタクリル酸メチルを酸素含有量が0.1ppm以下

である窒素にてバブル処理した後、雰囲気圧が20 Torrの下で蒸留精製した。引き続き、該メタクリル酸メチルにラジカル重合開始剤として予め蒸留精製された2,2'アソビスオクタンを 1.5×10^{-5} mol/フィードメタクリル酸メチル1 molと連鎖移動剤として予め蒸留精製されたノルマルブチルカプタン 2.0×10^{-3} mol/フィードメタクリル酸メチル1 molを混合させて重合温度125℃の完全混合反応域に連続供給した。反応域での滞留時間を4時間として重合を実施した後125℃から210℃までほぼ直線的に温度上昇した脱モノマ型押し出し機に重合生成物を連続的に供給し、1Torr以下の高真空下で未反応メタクリル酸メチルを脱揮分離精製した。得られたポリメタクリル酸メチルは引き続き成型加工工程に導かれトリフルオロメチルメタクリレートとメタクリル酸メチルとの共重合体からなる精成分重合体と210℃の紡糸温度にて複合紡糸され、プラスチック光ファイバとした。

得られたプラスチック光ファイバの芯成分であるポリメタクリル酸メチルを分析したところ、分

型加工工程における紡糸温度を190℃とした以外は実施例1と同法によりプラスチック光ファイバを得た。得られたプラスチック光ファイバの芯成分であるポリメタクリル酸メチルの分子量(Hw)は78000、残存モノマ率0.45%、二量体含有率600ppmであった。プラスチック光ファイバの透光損失は400nm、570nm、650nm、660nmの各波長光線それぞれ175dB/km、73dB/km、135dB/km、182dB/kmと極めて透光性能の優れたものが得られた。しかしながら実施例1と同様の方法により400nm波長の光線を連続1000時間透過したところ400nm波長光線での透光損失は980dB/kmまでに増大した。比較例2

ラジカル重合開始剤として、2,2'アソビス(2メチルプロパン)を 1.05×10^{-3} mol/フィードメタクリル酸メチル1 molとした以外は実施例1と同様の方法によりプラスチック光ファイバを製造した。ポリメタクリル酸メチルの分子量(Hw)78000、残存モノマ率0.12%、二量体含有量1200ppmであった。得られたプラスチック光ファイバの400nm、

570nm(Hw)が78000、残存モノマ含有率0.12%かつ二量体含有率が70ppmと二量体含有率の極めて少ないものであった。このプラスチック光ファイバの透光損失は、400nm波長光線180dB/kmと極めて低損失なものであった。更に570nm、650nm、660nmの各波長における損失もそれぞれ70dB/km、130dB/km、180dB/kmと極めて透光性能の優れたものであった。又、400nm波長の光線を1mW強度にて連続1000時間プラスチック光ファイバに透過させた後の透光損失を測定したところ、400nm波長にて200dB/kmとわずか20dB/kmの損失増大しか認められず、近紫外域波長光線の連続透過においても損失増大の極めて小さいものであった。更に570nm、650nm、660nm波長での損失増大は全く認められなかった。

比較例 1

実施例1において重合工程において得られた重合生成物を125℃から190℃までほぼ直線的に温度上昇した脱モノマ型押し出し機に連続的に供給し未反応メタクリル酸メチルを脱揮分離精製し成

570nm、650nm、660nmの各波長における透光損失はそれぞれ500dB/km、240dB/km、250dB/km、300dB/kmと損失の大きいものであった。更に400nm波長光線を連続1000時間透過させたところ400nm波長光線での透光損失は1500dB/kmにまで増大していた。又570nm、650nm、660nmの各波長での損失も780dB/km、740dB/km、790dB/kmとそれぞれ増大して劣悪なものであった。

(発明の効果)

本発明のプラスチック光ファイバの効果をまとめると次の通りである。

①波長400nm付近の近紫外域での透光性能がきわめて優れている。

②又、二量体含有量が少ないため、近紫外域波長の光線を連続的に透過しても光劣化や熱劣化による着色物の生成が少なく、透光性能の劣化も極めて小さい。

③更に近紫外波長以外の可視域波長においても透光性能が優れている。

特許出願人 東レ株式会社